

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

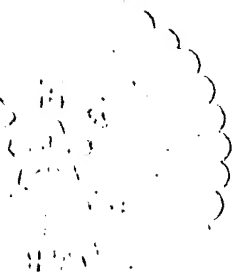
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 2 3 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 2 2 3 8]

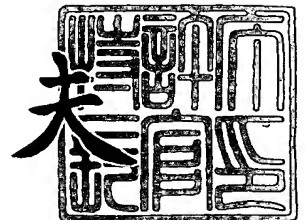
出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 3 3 8



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2460425

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09K 11/22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 中野 邦昭

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 森川 修

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 前澤 明弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線画像変換パネルの製造方法及び放射線画像変換パネル

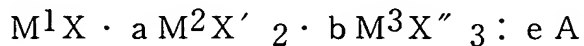
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 輝尽性蛍光体層が気相堆積法（気相法）により形成される放射線画像変換パネルの製造方法において、蒸着時の支持体温度を 50～150℃に制御して蒸着することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の放射線画像変換パネルの製造方法で製造されることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項 3】 輝尽性蛍光体層が、下記一般式（1）で表される輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の放射線画像変換パネル。

一般式（1）



〔式中、 M^1 はLi、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属原子であり、 M^2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、CuおよびNiから選ばれる少なくとも一種の二価金属原子であり、 M^3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属原子であり、X、X' およびX'' は各々F原子、Cl原子、Br原子およびI原子から選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子であり、Aは、Eu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgから選ばれる少なくとも1種の金属原子であり、また、a、b、eはそれぞれ $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。〕

【請求項 4】 輝尽性蛍光体層がCsBr：Euを有することを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の放射線画像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は輝尽性蛍光体を用いた放射線画像（以下、放射線像ともいう）変換パ

ネルの製造方法及び該製造方法により得られる放射線画像変換パネルに関するものであり、更に詳しくは接着性が改良された、気相堆積法により形成される放射線画像変換パネルの製造及び該製造方法により得られる放射線画像変換パネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換パネルにより放射線像を画像化する方法が用いられるようになってきた。

【0003】

この放射線像変換方法に用いられる放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層には、放射線吸収率及び光変換率が高いこと、画像の粒状性がよく、高鮮鋭性であることが要求される。

【0004】

これらの感度や画質に関する複数の因子を調整して感度、画質を改良するため、これまで様々な検討がされてきており、それらの内、放射線画像の鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【0005】

これらの試みの1つとして、例えば特開昭61-142497号等には微細な凹凸パターンを有する支持体（基板）上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。（例えば、特許文献1参照）

又、特開昭61-142500号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-39737号に記載されたような、支持体の面に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線画像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-110200号に記載のように、支持体の上面に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加

熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

【0006】

又、気相堆積法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルが提案されている。（例えば、特許文献1参照）

これらの輝尽性蛍光体層の形状をコントロールする試みにおいては、いずれも輝尽性蛍光体層を柱状とすることで、輝尽励起光（又輝尽発光）の横方向への拡散を抑える（クラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴がある。

【0007】

これらの気相成長（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいては前記感度と鮮鋭性の関係が向上するが、また、擬柱状或いは柱状の輝尽性蛍光体結晶からなる蛍光体層に更に低屈折率層を組み合わせることによって、放射線画像変換パネル中の層界面での反射や屈折を抑え、画質を更に向上させるなどの試みがされている。（例えば、特許文献2参照）

しかしながら、これらの柱状輝尽性蛍光体結晶からなる蛍光体層は、細長い柱状の結晶を基板上に形成しているため、基板への付着性（接着性）が充分でない場合があり、形成後、剥離しやすく、耐久性の改良が必要であった。

【0008】

特に、CsBr輝尽性蛍光体においては、付着性と画質特性（輝度）が両立することが困難であるが、付着性と画質特性が両立するCsBr輝尽性蛍光体を有する放射線画像変換パネルが求められていた。

【0009】

【特許文献1】

特開平2-58000号公報

【0010】

【特許文献2】

特開平1-131498号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の問題を鑑みてなされたものであり、支持体上に気相堆積法により形成された輝尽性蛍光体と支持体との付着性（接着性）が良好で、輝度に優れた放射線画像変換パネルの製造方法及び該製造方法で得られる放射線画像変換パネルを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成することができる。

【0013】

1. 輝尽性蛍光体層が気相堆積法（気相法）により形成される放射線画像変換パネルの製造方法において、蒸着時の支持体温度を50～150℃に制御して蒸着することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【0014】

2. 前記1に記載の放射線画像変換パネルの製造方法で製造されることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0015】

3. 輝尽性蛍光体層が、前記一般式（1）で表される輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記2に記載の放射線画像変換パネル。

【0016】

4. 輝尽性蛍光体層がCsBr:Euを有することを特徴とする前記2又は3に記載の放射線画像変換パネル。

【0017】

即ち、本発明者らは、種々検討した結果、蒸着時の支持体温度を50～150℃に制御して、蛍光体原料を支持体上に蒸着することにより、結果、支持体上に気相堆積法により形成された輝尽性蛍光体層と支持体との付着性（接着性）が良好で、且つ、輝度に優れた放射線画像変換パネルが得られる放射線画像変換パネルの製造方法を見いだした。

【0018】

以下、本発明を更に詳細に述べる。

本発明の特徴である、蒸着時の支持体（以下、基板ともいう）を 50～150℃に制御する方法としては、以下の方法が挙げられる。

【0019】

1) 低速度で蒸着する方法

低速度で蒸着することにより、蒸発源から輻射熱、蒸気の凝集熱による基板温度上昇を制御することにより該基板温度を 50～150℃に制御することができる。

【0020】

2) 基板－蒸発源距離を調整して蒸着する方法

基板－蒸発源距離を調整して、上記 1) と同様に蒸発源から輻射熱、蒸気の凝集熱による基板温度上昇を制御することにより該基板温度を 50～150℃に制御することができる。

【0021】

3) 蒸発源を基板中心から離して蒸着する方法（後述する図 2、4 参照）

図 4 中の θ_1 、 θ_2 を調整することにより、蒸発源からの輻射熱を調整ことができ、基板温度を 50～150℃に制御することができる。

【0022】

4) 加熱ランプの出力を調整して蒸着し、50～150℃に制御する方法

5) 基板を冷却して蒸着する方法

冷却水、冷媒ガス等を基板ホルダーに流して、該基板ホルダーに基板を密着、設置することにより、基板温度を冷却、調整することにより、該基板温度を 50～150℃に制御することができる。

【0023】

6) 間欠蒸着する方法（後述する図 4 を参照）

蒸発源上にスリット（蒸気流通用開口部）を有する部材を基板の下に設置し、該部材上の基板を部材に平行に左右に搬送させて、蒸発源からの輻射熱を調整することにより基板温度を 50～150℃に制御することができる。

【0024】

尚、蒸着時の基板温度を 50～150℃に制御する方法は上記の方法に限定されるものではなく、また、上記の方法を組み合わせても良い。

【0025】

尚、理由は定かではないが、気相堆積による蒸着膜形成において、支持体温度を 150℃を超える温度で、蒸着、製膜した場合、特に CsBr:Eu を有する輝尽性蛍光体層は CsBr の膨張係数が大きいいため、輝尽性蛍光体層が剥離し蛍光体層と支持体との接着性が悪くなる。また、支持体温度を 50℃未満で、蒸着、製膜した場合、該接着性は問題無いレベルであるが、輝度が劣化するという問題を生じる。

【0026】

次に、本発明に好ましく用いられる前記一般式 (1) で表される輝尽性蛍光体について説明する。

【0027】

前記一般式 (1) で表される輝尽性蛍光体において、 M^I は、Na、K、Rb 及び Cs 等の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属原子を表し、中でも Rb 及び Cs の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ土類金属原子が好ましく、更に好ましくは Cs 原子である。

【0028】

M^2 は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu 及び Ni 等の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の二価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Be、Mg、Ca、Sr 及び Ba 等の各原子から選ばれる二価の金属原子である。

【0029】

M^3 は Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga 及び In 等の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは Y、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、Ga 及び In 等の各原子から選ばれる三価の金属原子である。

【0030】

AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子である。

【0031】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X' 及びX'' はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子を表すが、F、Cl及びBrから選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

【0032】

また、一般式(I)で表される化合物において、aは $0 \leq a < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a < 0.01$ 、bは $0 \leq b < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、eは $0 < e \leq 0.2$ 、好ましくは $0 < e \leq 0.1$ である。

【0033】

本発明の一般式(1)で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

【0034】

蛍光体原料としては、例えば、

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIから選ばれる少なくとも1種もしくは2種以上の化合物が用いられる。

【0035】

(b) MgF_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgI_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 CaI_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 SrBr_2 、 SrI_2 、 BaF_2 、 BaCl_2 、 BaBr_2 、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 BaI_2 、 ZnF_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 CdF_2 、 CdCl_2 、 CdBr_2 、 CdI_2 、 CuF_2 、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 CuI 、 NiF_2 、 NiCl_2 、 NiBr_2 及び NiI_2 の化合物から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の化合物が用いられる。

【0036】

(c) AlCl_3 、 GaBr_3 及び InCl_3 の化合物から選ばれる少なくとも

1 種又は 2 種以上の化合物が用いられる。

【0037】

(d) 賦活部の原料としては、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu 及び Mg 等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【0038】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (d) の蛍光体原料を秤量し、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。

【0039】

尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝尽による発光輝度をより一層高めることができる。

【0040】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は気相成長法によって形成される。

輝尽性蛍光体の気相成長法としては蒸着法、スパッタリング法、CVD 法、イオンプレーティング法、その他を用いることができる。

【0041】

本発明においては、例えば、以下の方法が挙げられる。

第 1 の方法の蒸着法は、まず、支持体を蒸着装置内に設置した後、装置内を排気して 1.333×10^{-4} Pa 程度の真空度とする。

【0042】

次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、電子ビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成

長させる。

【0043】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【0044】

また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【0045】

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより本発明の放射線画像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

【0046】

さらに、前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着体（支持体、保護層又は中間層）を冷却あるいは加熱してもよい。

【0047】

また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法においては必要に応じて O_2 、 H_2 等のガスを導入して蒸着する反応性蒸着を行ってもよい。

【0048】

第2の方法としてのスパッタリング法は、蒸着法と同様、保護層又は中間層を有する支持体をスパッタリング装置内に設置した後、装置内を一旦排気して 1.333×10^{-4} Pa程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して 1.333×10^{-1} Pa程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体上に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

【0049】

前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることがで

きる。

【0 0 5 0】

第3の方法としてCVD法があり、又、第4の方法としてイオンプレーティング法がある。

【0 0 5 1】

また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は $0.05\mu\text{m}/\text{分} \sim 300\mu\text{m}/\text{分}$ であることが好ましい。成長速度が $0.05\mu\text{m}/\text{分}$ 未満の場合には本発明の放射線画像変換パネルの生産性が低く好ましくない。また成長速度が $300\mu\text{m}/\text{分}$ を越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。

【0 0 5 2】

放射線画像変換パネルを、前記の真空蒸着法、スパッタリング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大でき、感度、解像力の上で好ましい放射線画像変換パネルが得られ、好ましい。

【0 0 5 3】

蒸着を行うるつばは蒸着方式を抵抗加熱方式、ハロゲン加熱方式EB（エレクトロンビーム）方式などの加熱方式によって異なる。

【0 0 5 4】

前記輝尽性蛍光体層の膜厚は、放射線画像変換パネルの使用目的によって、また輝尽性蛍光体の種類により異なるが、本発明に記載の効果を得る観点から $50\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 800\mu\text{m}$ である。

【0 0 5 5】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0 0 5 6】

次に、本発明の輝尽性蛍光体層の形成を図1、図2を用いて説明する。

図1は、上記記載の気相成長法を用いて、支持体上に形成した柱状結晶を有す

る輝尽性蛍光体層の一例を示す概略断面図である。11は支持体、12が輝尽性蛍光体層、13が該輝尽性蛍光体層を構成する柱状結晶を示している。尚、14は柱状結晶間に形成された間隙を示している。

【0057】

図2は、支持体上（蒸着時の支持体温度は50～150℃に制御）に輝尽性蛍光体層が蒸着により形成される様子を示す図であるが、輝尽性蛍光体蒸气流16の支持体面の法線方向（R）に対する入射角度を θ_2 （図では60°で入射している）とすると、形成される柱状結晶の支持体面の法線方向（R）に対する角度は θ_1 （図では30°）で表され、この角度を調整して、本発明においては、蒸着時の支持体温度を50～150℃に制御して、柱状結晶蛍光体を有する蛍光体層が形成される。

【0058】

この様にして支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで画像の鮮鋭性に優れ、蛍光体層と支持体との付着性を改良することができる。

【0059】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0060】

高反射率の物質とは、輝尽励起光（500～900nm、特に600～800nm）に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色～赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

【0061】

白色顔料としては、例えば、 TiO_2 （アナターゼ型、ルチル型）、 MgO 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 BaSO_4 、 Al_2O_3 、 $\text{M}(\text{II})\text{FX}$ （但し、 $\text{M}(\text{I})$ は Ba 、 Sr 及び Ca の各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、 X は Cl 原子又は Br 原子である。）、 CaCO_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、リトポン（ $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

【0062】

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

【0063】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

【0064】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー 3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルー N-3RL（住友化学製）、D&Cブルー No. 1（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルー No. 603（オリエント製）、キトンブルー A（チバガイギー製）、アイゼンカチロンブルー GLH（保土ヶ谷化学製）、レイクブルー AFH（協和産業製）、プリモシアニン 6GX（稲畑産業製）、ブリルアシッドグリーン 6BH（保土谷化学製）、シアンブルー BNRC S（東洋インク製）、ライオノイルブルー SL（東洋インク製）等が用いられる。

【0065】

また、カラーインデクス No. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、744

60等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

【0066】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

【0067】

本発明の放射線画像変換パネルに用いられる支持体としては各種のガラス、例えば、高分子材料、金属等が用いられるが、例えば、石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラスなどの板ガラス、或いはセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウムシート、鉄シート、銅シート等の金属シート或いは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

【0068】

即ち、これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的で支持体の表面をマット面としてもよい。

【0069】

また、本発明においては、支持体と輝尽性蛍光体層の接着性を向上させるために、必要に応じて支持体の表面に予め接着層を設けてもよい。

【0070】

これら支持体の厚みは用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には80～2000 μm であり、取り扱い上の観点から、更に好ましいのは80～1000 μm である。

【0071】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していても良い。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【0072】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタ

クリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

【0073】

また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、SiC、SiO₂、SiN、Al₂O₃等の無機物質を積層して形成してもよい。

【0074】

これらの保護層の層厚は0.1～2000μmが好ましい。

図3は、本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【0075】

図3において21は放射線発生装置、22は被写体、23は輝尽性蛍光体を含む可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル、24は放射線画像変換パネル23の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、25は放射線画像変換パネル23より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、26は光電変換装置25で検出された光電変換信号を画像として再生する画像再生装置、27は再生された画像を表示する画像表示装置、28は輝尽励起光源24からの反射光をカットし、放射線画像変換パネル23より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。

【0076】

尚、図3は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体22自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置21は特に必要ない。

【0077】

また、光電変換装置25以降は放射線画像変換パネル23からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【0078】

図3に示されるように、被写体22を放射線発生装置21と放射線画像変換パ

ネル 2 3 の間に配置し放射線 R を照射すると、放射線 R は被写体 2 2 の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像 R I（即ち、放射線の強弱の像）が放射線画像変換パネル 2 3 に入射する。

【 0 0 7 9 】

この入射した透過像 R I は放射線画像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／又は正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。

【 0 0 8 0 】

即ち、放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。

【 0 0 8 1 】

また、可視あるいは赤外領域の光を照射する輝尽励起光源 2 4 によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／又は正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出させる。

【 0 0 8 2 】

この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／又は正孔の数、すなわち放射線画像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を、例えば、光電子増倍管等の光電変換装置 2 5 で電気信号に変換し、画像再生装置 2 6 によって画像として再生し、画像表示装置 2 7 によってこの画像を表示する。

【 0 0 8 3 】

画像再生装置 2 6 は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【 0 0 8 4 】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に 6 0 0 n m 以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発

光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。

【 0 0 8 5 】

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は 3 0 0 ~ 5 0 0 n m であり、一方輝尽励起波長域は 5 0 0 ~ 9 0 0 n m であるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射画像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は 6 8 0 n m であることが好ましく、本発明の放射線画像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、6 8 0 n m の励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【 0 0 8 6 】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも 5 0 0 n m 以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

【 0 0 8 7 】

輝尽励起光源 2 4 としては、放射線画像変換パネル 2 3 に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、また輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

【 0 0 8 8 】

レーザとしては、例えば、H e - N e レーザ、H e - C d レーザ、A r イオンレーザ、K r イオンレーザ、N₂レーザ、Y A G レーザ及びその第 2 高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常は H e - N e レーザや A r イオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル 1 画素の走査時間とパルスを同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。

【 0 0 8 9 】

また、フィルタ 2 8 を用いずに特開昭 5 9 - 2 2 0 4 6 号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【0090】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【0091】

フィルタ 28 としては放射線画像変換パネル 23 から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線画像変換パネル 23 に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源 24 の波長の組合わせによって決定される。

【0092】

例えば、輝尽励起波長が 500～900 nm で輝尽発光波長が 300～500 nm にあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製 C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製 7-54、7-59、スペクトロフィルム社製 BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38 等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置 25 としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

【0093】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0094】

実施例 1

《放射線画像変換パネル試料 1～4 の作製》

1 mm 厚の結晶化ガラス（日本電気ガラス社製）支持体温度を表 1 に示した温度に制御し、該支持体の表面に図 4 に示した蒸着装置を用いて輝尽性蛍光体（CsBr：Eu）を有する輝尽性蛍光体層を形成した。

【0095】

尚、支持体温度の制御は、図 4 に示した蒸着装置において、 θ_1 、 θ_2 の角度の調整及びスリット（蒸気流通過用開口部）を有するアルミニウム製の部材を支持体の下に設け、支持体とスリット（蒸気流通過用開口部）を有する部材との距離 d を 60 cm として、アルミニウム製の部材と平行に左右に搬送させることにより、表 1 に示す支持体温度に制御し、支持体の表面に蒸着を行ない、輝尽性蛍光体層の厚みが 300 μm になるように調整した。

【0096】

尚、蒸着にあたっては、前記支持体を蒸着機内に設置し、次いで蛍光体原料（CsBr：Eu）を蒸着源としてプレス成形し抵抗加熱蒸着用タングステンボートに入れた。

【0097】

その後、蒸着機内を一旦排気し、その後 Ar ガスを導入して 0.133 Pa に真空度を調整した後、支持体温度を表 1 に示す温度に保持しながら蒸着した。

【0098】

輝尽性蛍光体層の膜厚が 300 μm となったところで蒸着を終了させ、次いでこの蛍光体層を温度 400℃ で加熱処理（アニール処理）を施した。

【0099】

次に、乾燥空気の雰囲気内で、支持体及び硼珪酸ガラスからなる保護層周縁部を接着剤で封入して、輝尽性、蛍光体層が密閉された構造の放射線画像変換パネル試料 1、2、3、4（比較例 1、比較例 2、実施例 1、実施例 2）を得た。

【0100】

また、蒸着時のるつぼ中の蒸着源である蛍光体原料の加熱温度は 660℃ とした。

【0101】

得られた放射線画像変換パネル試料 1～4 について、下記のような評価を行った。

【0102】

（付着性の評価）（膜付）

ガラス基板上に有する作製した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル

試料 1 ～ 4 の保護層周縁部を接着剤で封入して、輝尽性、蛍光体層が密閉される前の各々の試料を用いて、以下の試験を行い基板に対する付着性を評価した。

【 0 1 0 3 】

各、密封する前の放射線画像変換パネル試料 1 ～ 4 の蛍光体層塗設面に接着テープを張り付け、テープをはがしたときに蛍光体層が基板に付着した面積％を測定し、以下に示す基準により付着性の評価を行った。評価の結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

◎：蛍光体層が基板に付着した面積が 1 0 0 ％

○：蛍光体層が基板に付着した面積が 8 0 ％以上 1 0 0 ％未満

△：蛍光体層が基板に付着した面積が 6 0 ％以上 8 0 ％未満

×：蛍光体層が基板に付着した面積が 6 0 ％未満

この結果を表 1 に示した。

【 0 1 0 5 】

《輝度の評価》

輝度はコニカ（株）製 R e g i u s 3 5 0 を用いて評価を行った。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

放射線画像変換パネル試料	支持体温度(℃)	輝度	付着性
試料1(比較例1)	200	0.5	×
試料2(比較例2)	45	0.4	△
試料3(実施例1)	130	0.8	○
試料4(実施例2)	70	1.0	◎

【 0 1 0 7 】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による放射線画像変換パネルの製造方法及び該製造方法で得られた放射線画像変換パネルは、接着性に優れ、且つ、高輝度で優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

支持体上に形成した柱状結晶を有する輝尽性蛍光体層の一例を示す断面図である。

【図 2】

支持体上に輝尽性蛍光体層を蒸着法により形成される様子を示す図である。

【図 3】

本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【図 4】

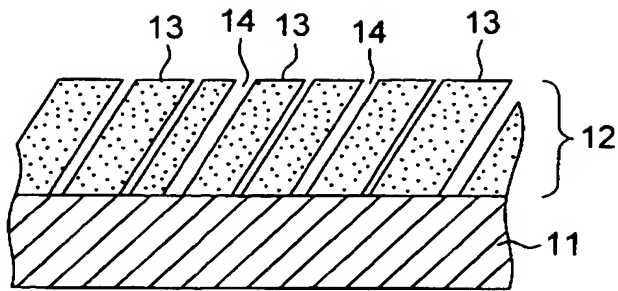
蒸着により支持体上に輝尽性蛍光体層を作製する方法の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

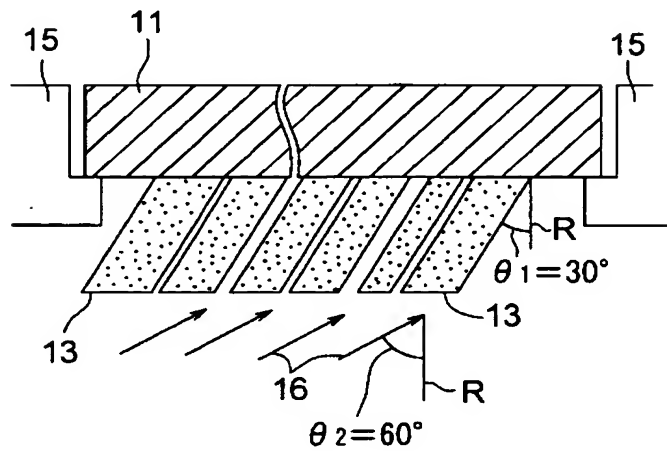
- 1 1 支持体
- 1 2 輝尽性蛍光体層
- 1 3 柱状結晶
- 1 4 柱状結晶間に形成された間隙
- 1 5 支持体ホルダ
- 2 1 放射線発生装置
- 2 2 被写体
- 2 3 放射線画像変換パネル
- 2 4 輝尽励起光源
- 2 5 光電変換装置
- 2 6 画像再生装置
- 2 7 画像表示装置
- 2 8 フィルタ

【書類名】 図面

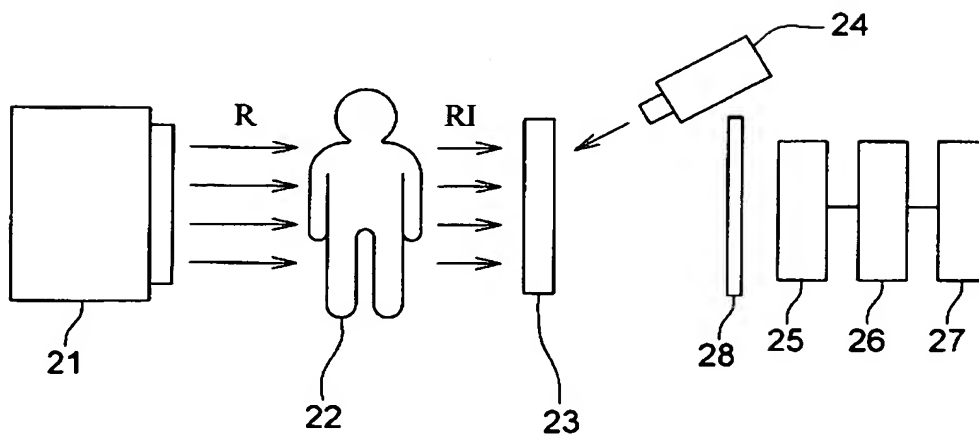
【図 1】



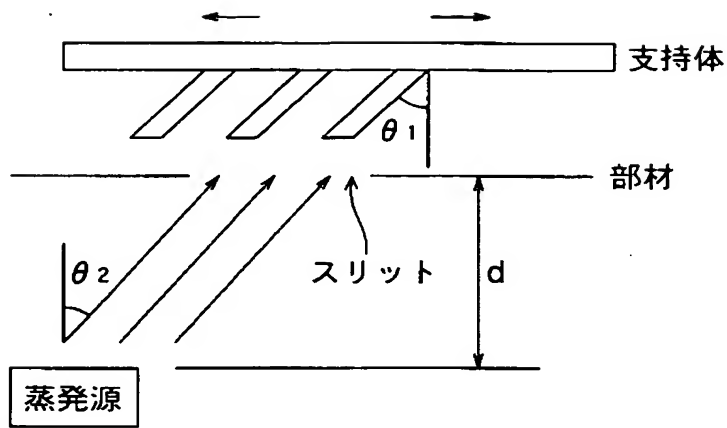
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 支持体上に気相堆積法により形成された輝尽性蛍光体と支持体との付着性（接着性）が良好で、輝度に優れた放射線画像変換パネルの製造方法及び該製造方法で得られる放射線画像変換パネルの提供。

【解決手段】 輝尽性蛍光体層が気相堆積法（気相法）により形成される放射線画像変換パネルの製造方法において、蒸着時の支持体温度を 5 0 ～ 1 5 0 ℃に制御して蒸着することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 2 2 3 8
受付番号	5 0 3 0 0 2 0 9 3 2 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 2 2 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社